

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **63022886 A**

(43) Date of publication of application: **30.01.88**

(51) Int. Cl

C09J 3/16

C09J 3/16

C09J 3/16

// C08L 83/05

C08L 83/07

(21) Application number: **61166352**

(71) Applicant: **TORAY SILICONE CO LTD**

(22) Date of filing: **15.07.86**

(72) Inventor: **MURAKAMI ICHIRO
HAMADA YUJI
TAKUMA OSAMU**

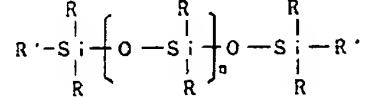
**(54) SILICONE PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE
COMPOSITION**

(57) Abstract:

PURPOSE: A silicone pressure-sensitive adhesive composition having improved adhesivity and bond strength, curable at relatively low temperature, containing specific three (di)organopolysiloxanes, a platinum catalyst and an organic solvent in a specific ratio.

CONSTITUTION: The aimed silicone pressure-sensitive adhesive composition consisting of (A) 30W70pts.wt. diorganopolysiloxane shown by the formula (R is monofunctional hydrocarbon; R' is alkenyl; n is integer) and having 3500,000 centipoise viscosity at 25°C , (B) 70W30pts.wt. organopolysiloxane comprising R"₃SiO_{1/2} [R" is alkyl, alkenyl or OH (having $^95\text{mol\%}$ methyl)] and SiO₂ unit in the molar ratio of 0.6:1W0.9:1, (C) an organopolysiloxane containing two or more hydrogens bonded to silicon atoms, (D) a platinum catalyst and (E) 25W400pts.wt. organic solvent.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio



⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭63-22886

⑫ Int.Cl.

C 09 J 3/16

識別記号

J G H
C E J
J G G

厅内整理番号

A-7102-4J
B-7102-4J

⑬ 公開 昭和63年(1988)1月30日

// C 08 L 83/05
83/07

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 シリコーン感圧接着剤組成物

⑮ 特願 昭61-166352

⑯ 出願 昭61(1986)7月15日

⑰ 発明者 村上一郎 千葉県市原市桜台3-26-2

⑱ 発明者 浜田裕司 千葉県市原市有秋台西1丁目6番地

⑲ 発明者 宅萬修 千葉県市原市有秋台西1丁目6番地

⑳ 出願人 トーレ・シリコーン株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目3番16号

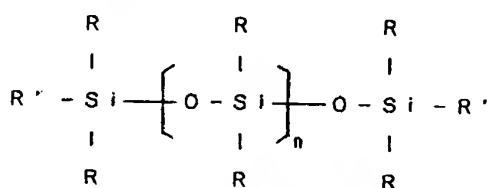
明細書

1. 発明の名称

シリコーン感圧接着剤組成物

2. 特許請求の範囲

(A) 一般式



(式中、Rは一価炭化水素基、R'はアルケニル基であり、nは整数である。)で示される25%における粘度が50万センチボイス以上であるジオルガノポリシロキサン

30~70重量部

(B) R' Si O_{1/2} 単位 (式中、R'はアルキル基、アルケニル基または水酸基から選択され、全R'基の少なくとも95モル

%はメチル基である。)とSiO₂ 単位から成り、そのモル比が(0.6:1)~(0.9:1)の範囲内にあるオルガノポリシロキサン

70~30重量部

(C) 1分子中に平均して2個以上のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン

(A) 成分中のアルケニル基1個あたり、1~20個のケイ素原子結合水素原子を与えるに充分な量

(D) 白金系触媒

(A)~(C) 成分の合計量100万重量部に対して白金金量として0.1~1000重量部

および

(E) 有機溶剤

25~400重量部から成るシリコーン感圧接着剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は硬化して感圧接着剤となり得る付加反応型シリコーン感圧接着剤組成物に関するものである。

[従来の技術]

シリコーン感圧接着剤は、感圧接着剤として必要とされる接着力、粘着性、タック、凝聚力等の特性にすぐれており、加えて、シリコーン特有の耐熱性、耐寒性、電気特性等の特性を有しているので、高強度の信頼性が要求される電気絶縁用テープや耐熱性、耐寒性が要求される各種粘着製品に広く使用されている。

一般に、シリコーン感圧接着剤組成物としては、有機過酸化物によって硬化する組成物が使用されている。また、これらとは別にアルケニル基含有オルガノポリシロキサンとケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンとの付加反応によって硬化する組成物

が提案されている（特公昭54-37907号参照）。

[発明が解決しようとする問題点]

ところが、前者はこれを感圧接着剤とするためには130℃以上の高温度条件下で加熱し硬化させる必要があり、熱に弱い基材類へ適用することができなかった。また、後者は基材上に良好な物理特性を有する皮膜が得られ難く接着力がばらつく等の問題があった。

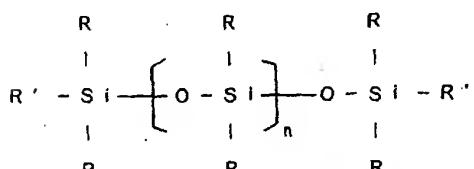
本発明者らはかかる従来技術の問題点を解消すべく検討した結果、本発明を完成させることに至った。

本発明の目的は、比較的低温条件下で硬化が可能であり、良好な粘着性と接着力を有する感圧接着剤となり得る感圧接着剤組成物を提供するにある。

[問題点の解決手段とその作用]

上記目的は、

(A) 一般式



(式中、Rは一価炭化水素基、R'はアルケニル基であり、nは整数である。)で示される25℃における粘度が50万センチボイズ以上であるジオルガノポリシロキサン

30~70重量部

(B) $\text{R}'' \text{SiO}_{1/2}$ 単位 (式中、R''はアルキル基、アルケニル基または水酸基から選択され、全R''基の少なくとも95モル%はメチル基である。)と SiO_2 単位から成り、そのモル比が(0.6:1)~(0.9:1)の範囲内にあるオルガノポリシロキサン

70~30重量部

(C) 1分子中に平均して2個以上のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン

(A) 成分中のアルケニル基1個あたり、1~20個のケイ素原子結合水素原子を与えるに充分な量

(D) 白金系触媒

(A)~(C) 成分の合計量100万重量部に対して白金金量として0.1~1000重量部

および

(E) 有機溶剤

25~400重量部から成るシリコーン感圧接着剤組成物によって達成される。

これを説明すると、(A) 成分は本発明の感圧接着剤組成物の主成分であり、(D) 成分の触媒作用により(C) 成分と付加反応して硬化する。このような(A) 成分は分子鎖の両端に付加反応に必要なアルケニル基を有

することが必要である。上式中、Rはメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基等のアルケニル基、フェニル基等の一価炭化水素基であり、一般にはメチル基が好ましい。耐熱性が必要な場合にはフェニル基をメチル基に共存させててもよい。R'はビニル基、アリル基、プロペニル基等のアルケニル基である。また、(A)成分の分子量は粘度が50センチボイス以上、好ましくは100万センチボイス以上であることが必須であり、通常シリコーン生ゴムと呼ばれる形態を有するものが好ましい。

(B)成分は硬化後の感圧接着剤に粘着性を付与するオルガノポリシロキサン成分であり、上式中R"は、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基またはビニル基、アリル基等のアルケニル基または水酸基であり、全R"基の少なくとも95モル%はメチル基である。

これらの具体例としては、塩化白金酸、塩化白金酸とオレフィンとの錯体、塩化白金酸とビニルシロキサンとの錯体、あるいはアルミナのような微細粉状担体上に白金を担持させたものなどが挙げられる。(D)成分の添加量は、(A)成分～(C)成分の合計量100万重量部に対して白金重量として0.1～1000重量部、好ましくは1～300重量部である。これは、0.1重量部未満では架橋反応が不十分となり、収率が低下する傾向にあり、1000重量部を越えると可使時間が短くなり、またコストが高くなり不利であるからである。

(E)成分は、(A)～(D)成分を溶解し本発明の感圧接着剤成物を各種基材上に塗布し易くする作用をする。これらの具体例としては、トルエン、キシレン、ミネラルスピリット等が挙げられるが、(A)～(D)成分を溶解し、かつ上記付加反応を阻害しない有機性媒であればよく、特に限定されない。

そして、R"SiO_{1/2}単位とSiO₂単位のモル比が、(0.6:1)～(0.9:1)の範囲内にあることが好ましい。これはR"SiO_{1/2}単位が0.9未満になると粘着力、タックが低下し、0.9を越えると収率が低下するからである。このようなオルガノポリシロキサンの合成方法は公知である。

(C)成分は(A)成分の架橋剤として働くオルガノポリシロキサンであり、(D)成分の触媒作用により本成分中のケイ素原子結合水素原子が(A)成分中のアルケニル基と付加反応して硬化するものである。このような(C)成分は(A)成分中のアルケニル基1個あたり、1～20個のケイ素原子結合水素原子を与えるに充分な量あればよい。(C)成分の構造は、線状、環状、環状等のような形態のものでも差し支えない。

(D)成分は、(A)成分と(C)成分との付加反応を促進する白金系触媒である。こ

本発明においては、(A)～(E)成分の他に従来公知の付加反応抑制剤を添加配合することは何ら差し支えない。これらの具体例としては、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3,5ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、3-メチル-1-ベンテン-3-オール、フェニルアチノールなどのアルキニルアルコールや3-メチル-3-ベンテン-1-イン、3,5-ジメチル-3-ヘキセン-1-インなどが挙げられる。

さらに、本発明の組成物に少量の追加成分を加えることも可能である。そのような追加成分としては各種の被化防止剤、顔料、安定剤、及び充てん剤などが挙げられる。また本発明の感圧接着剤成物を用いて粘着製品を作る場合の基材としては、ポリエチレン、テフロン、ポリイミドなどのプラスチックフィルム、和紙、合成紙などの紙、布、グラスウェール、金属箔など種々の材質のものが、使用可能である。

【実施例】

次に、本発明を実施例にて説明する。実施例中部は重量部を示し、%は重量%を示す。また、実施例中に示した各特性は次の方法により測定した。

○ 接着力の測定方法

基材にシリコーン感圧接着剤組成物を所定厚さに塗工後加熱硬化して得られた粘着テープを、280番耐水研磨紙で表面を磨いたステンレス板(SUS304)に2kg重のゴムローラーを用いて貼り合わせる。室温下1時間静置後、引張り試験器(テンション:東洋ポールドワイン製)を用い0.3mm/minの早さではがした時の接着力を測定し、9/2.5cmの単位で表示した。

○ 凝集力の測定方法

上記接着力の測定方法と同じ方法で作られた粘着テープを、280番耐水研磨紙で表面を磨いたステンレス板(SUS304)

上に、長さ20mm、巾10mmの面積部分で2kg重のゴムローラーを用いて貼り合わせる。この粘着テープの下端に500gの荷重をかけ、100℃のオーブン中に2時間つるした後のずれ距離を、読み取り顕微鏡で測定し、mmの単位で表示した。

○ ポールタックの測定方法

接着剤測定の際と同じ方法で作られた粘着テープを粘着面を上にして、傾斜角30°のポールタックテスター(テスター:産業機器)の上に貼り付ける。10cm長の助走路をもたせて、種々大きさの鋼球をころがし、10cm長の粘着面で停止した最大の鋼球の直径を1/32インチ単位で示した。

例えば表示10は、直徑10/32インチの鋼球が、この粘着面上で止まり得た最大の鋼球であったことを示す。測定は室温で行った。

実施例1

$M_6 S_1 O_1 / 2$ 単位と $S_1 O_2$ 単位からなり、そのモル比が0.7:1.0であるメチルポリシロキサン55部、生ゴム状の両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ビニル基含有率0.02%)45部、粘度20センチボイスの両末端トリメチルシロキシ封鎖のメチルハイドロジエンポリシロキサン0.2部および反応抑制剤として3-メチル-1-アーフチン-3オール0.2部を150部のトルエンに溶解した。次いで、これに塩化白金触とビニルシロキサンとの組合を上記ポリシロキサンの合計量に対して白金触として1000ppmとなるような量を加えて混合し、不揮発分40%の感圧接着剤組成物を得た。

この組成物を加熱後の膜厚が50ミクロンになるように厚さ50ミクロンのアルミニウムに塗工し、80℃で5分間加熱した。得

られたアルミニウム基材の粘着テープについて、その皮膜形成性、接着力、ポールタック、凝集力を測定して表1の結果を得た。

比較のため、上記感圧接着剤組成物において、生ゴム状の両末端ジメチルビニルシロキサン基封鎖ジメチルポリシロキサンの代りに、粘度6万センチボイスの両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンを使用して不揮発分40%の感圧接着剤組成物を得た。この組成物について上記と同一の方法によって評価した結果を表1に併記する。

表1から本発明の感圧接着剤組成物は、感圧接着剤として必要な特性である接着力、ポールタック、凝集力とも良好であった。これに対して粘度6万センチボイスの両末端ジメチルビニルポリシロキサンを使用した感圧接着剤組成物は、接着力、ポールタック、凝集力とも低かった。

表 1

項目	本発明	比較例
接着力、g / 2.5cm	3,800	2,000
ボールタック	29	17
凝集力、mm	0	2.0

実施例 2

$\text{Me}_3\text{SiO}_1/2$ 単位と SiO_2 単位からなり、そのモル比が 0.7 : 1.0 であるメチルポリシロキサン 55 部、生ゴム状の両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体（ビニル基含有量 0.02%、フェニル基含有量 3.0%）45 部、粘度 6 センチボイスの両末端トリメチルシリキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体（ケイ素原子結合水素原子とメチル基のモル比 1 : 3）0.4 部および付加反応抑制剤フェニルブチノール 0.2 部を 150 部のトルエンに溶解した。次いでこれにそのポリシロ

キサンの合計量に対して白金量が 180 ppm になるように塩化白金酸のビニルシロキサン錯体を加えて不揮発 40% の感圧接着剤組成物を得た。この組成物について実施例 1 と全く同じ方法で、評価を行い表 2 の結果を得た。表 2 から、上記感圧接着剤組成物は 80°C という比較的低温架橋でも、シリコーン感圧接着剤として十分な性能を有するものであった。

表 2

項目	測定値
接着力、g / 2.5cm	3,800
ボールタック	29
凝集力、mm	0.3

実施例 3

$\text{Me}_3\text{SiO}_1/2$ 単位と SiO_2 単位からなり、そのモル比が 0.7 : 1.0 であるメチルポリシロキサン 57 部、生ゴム状の両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシリ

サン共重合体（ビニル基含有量 0.05%）43 部、粘度 20 センチボイスの両末端トリメチルシリル基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン 0.2 部および反応抑制剤 3-メチル-3-ベンテン-1-イン 0.2 部を 150 部のトルエンに溶解しこれにそのポリシロキサン分に対する白金量が 110 ppm になるように塩化白金酸のビニルシロキサン錯体を加え、不揮発分 40% の感圧接着剤組成物を得た。この組成物を用い、実施例 1 と全く同じ方法で評価を行ったところ、接着力 3,700 g / 2.5cm、ボールタック 25、凝集力 0.1 mm の測定値であった。

実施例 4

$\text{Me}_3\text{SiO}_1/2$ 単位と SiO_2 単位からなり、そのモル比が 0.7 : 1.0 であるメチルポリシロキサン 57 部、粘度 60 万センチボイスの両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン

（ビニル基含有量 0.07%）43 部、粘度 6 センチボイスの両末端トリメチルシリキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体（ケイ素原子結合水素原子とメチル基のモル比 1 : 3）0.4 部および付加反応抑制剤であるフェニルブチノール 0.2 部を 25 部のトルエンに溶解し、これにそのポリシロキサン分に対する白金量が 110 ppm になるように塩化白金酸のビニルシロキサン錯体を加え、不揮発分 80% の感圧接着剤組成物を得た。この組成物を実施例 1 と全く同じ方法で評価を行ったところ接着力 4,200 g / 2.5cm、ボールタック 27、凝集力 0.3 mm の測定値を得た。

比較例 1

$\text{Me}_3\text{SiO}_1/2$ 単位と SiO_2 単位からなり、そのモル比が 0.7 : 1.0 であるメチルポリシロキサン 55 部、生ゴム状の両末端に水酸基を有するポリジメチル

シロキサン45部にトルエン150部を加え、110℃で6時間加熱したものに対して、ベンゾイルパーオキサイド1部を少量のキシレンに希釈してよく攪拌混合し、シリコーン感圧接着剤組成物を得た。このものを実施例1と同じ方法で塗工、加熱、評価を行い、表3の結果を得た。

表3

項目	測定値
塗工厚 μ	48
接着力 $g / 2.5cm$	4,000
ホールタック	30
収集力 mm	*

＊) テープがステンレス板からずれ落ちて、測定不能であった。

〔発明の効果〕

本発明のシリコーン感圧接着剤組成物は、アルケニル基を分子鎖両末端に含有する粘度50万センチボイス以上のオルガノポリシリコンに(B)～(E)成分を配合してなる

付加反応型シリコーン感圧接着剤組成物なので、比較的低温度条件下で硬化が可能であり、良好な粘着性と接着力を有する感圧接着剤となり得るという特徴を有する。

特許出願人

トーレ・シリコーン株式会社

手 続 判 正 書

昭和61年11月19日

特許庁長官 黒田 明雄 殿



1. 事件の表示

昭和61年 特許願 第166352号

2. 発明の名称

シリコーン感圧接着剤組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

郵便番号 103

住所 東京都中央区日本橋室町2丁目8番地
名称 トーレ・シリコーン株式会社代表者 森中 正巳
(連絡先 電話0436-21-3101特許部)

4. 補正命令の日付 自発

5. 補正により増加する発明の数

なし



6. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」および
「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

明細書中

- (1) 特許請求の範囲を別紙のとおり補正する。
- (2) 第5頁13行、第8頁1行および第8頁4行
「R-SiO₂, /, 」とあるを「R-SiO₂, /, 」
と補正する。
- (3) 第5頁14行
「または」とあるを「および」と補正する。
- (4) 第6頁1行
「平均して」とあるを「少なくとも」と補正す
る。
- (5) 第7頁9行～10行
「50センチボイス以上」とあるを「50万
センチボイス以上」と補正する。
- (6) 第7頁16行～
「上式中Rはメチル基、エチル基、ブロ
ピル基等のアルキル基またはビニル基、ア
リル基等のアルケニル基または水酸基であ

り、」とあるを「上式中 R'' はメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基; ビニル基、アリル基等のアルケニル基および水酸基から選択される1箇の有機基であり、」と補正する。

(7) 第8頁4行

「0.9未満」とあるを「0.6未満」と補正する。

(8) 第9頁20行(末尾)

「有機触媒」とあるを「有機溶剤」と補正する。

(9) 第12頁8行

「接着剤測定」とあるを「接着力測定」と補正する。

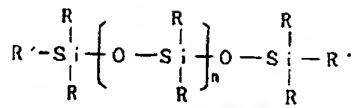
(10) 第12頁12行

「種々大きさ」とあるを「種々の大きさ」と補正する。

(別紙)

2. 特許請求の範囲

(A) 一般式



(式中、Rは一価炭化水素基、R'はアルケニル基であり、nは整数である。)で示される25℃における粘度が50万センチポイズ以上であるジオルガノポリシロキサン

30~70重量部

(B) $R''_2SiO_1/2$ 単位(式中、R''はアルキル基、アルケニル基および水酸基から選択され、全R''基の少なくとも95モル%はメチル基である。)とSiO_{1/2}単位から成り、そのモル比が(0.6:1)~(0.9:1)の範囲内にあるオルガノポリシロキサン

70~30重量部

(C) 1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン

(A) 成分中のアルケニル基1個あたり、1~20個のケイ素原

子結合水素原子を与えるに充分な量

(D) 白金系触媒

(A)~(C)成分の合計量100
万重量部に対して白金金属として0.1~1000重量部

および

(E) 有機溶剤

25~400重量部
から成るシリコーン圧接着剤組成物。